

PAT-NO: JP411185810A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11185810 A

TITLE: ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: July 9, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUKAWA, HIROSHI	N/A
ASANO, SATOSHI	N/A
INAGAKI, HIROYUKI	N/A
HORII, MASATOSHI	N/A
NIWA, TADASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TONEN CORP	N/A

APPL-NO: JP09363237

APPL-DATE: December 16, 1997

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M006/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively remove a free acid from an electrolyte without changing the design of a battery and adding a new component to the battery by including a process bringing the electrolyte into contact with anion exchange resin and specifying the concentration of a free acid obtained in this production process to the specified value or less conversion in terms of hydrofluoric acid.

SOLUTION: The concentration of free acid obtained in a process bringing an electrolyte into contact with anion exchange resin is made 10 ppm or less converted in terms of hydrofluoric acid. The electrolyte is prepared by dissolving a lithium electrolyte in the specified nonaqueous solvent or its mixture in an inert gas atmosphere so that the concentration of the lithium electrolyte becomes about 0.5-2.0 mole/l, preferably 0.8-1.2 mole/l. As an organic polymer resin compound series ion exchange resin, preferably, a gelled type or macroporous type ion exchange resin of styrene divinyl benzene copolymer is used. The removing efficiency of the free acid is enhanced, and the solvent can continuously be treated by using a column process.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185810

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
6/16

H 0 1 M 10/40
6/16

A
A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平9-363237

(22) 出願日 平成9年(1997)12月16日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿
プライムスクエアタワー

(72) 発明者 古川 寛

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 浅野 聡

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用電解液及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池の設計変更を要すること無く、且つ電池に新たな成分を加えることなく、電解液から遊離酸を効率的に除去する方法及び該方法を用いて遊離酸含有量の低い電解液を提供する

【解決手段】 リチウム系電解質を有機溶媒に溶解させることを含みリチウム電池用電解液の製造方法において、電解液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程を含むことを特徴とするリチウム電池用電解液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム系電解質を有機溶媒に溶解させることを含むリチウム電池用電解液の製造方法において、該電解液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程を含むことを特徴とするリチウム電池用電解液の製造方法。

【請求項2】 リチウム系電解質を有機溶媒に溶解してなるリチウム電池用電解液において、請求項1記載の製造方法によって得られるところの、遊離酸の濃度がフッ酸換算で10ppm以下であることを特徴とするリチウム電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池用電解液に関し、より詳細には電解液に含まれている酸性不純物を除去する方法及び該方法によって得られる電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池では、有機非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)などのリチウム系電解質を溶解させた非水電解液が電解液として用いられている。しかし、溶媒及び電解質には微量の水分が残留する。この水分は、フッ素を含有する電解質、例えばLiPF₆など、が用いられた場合に、それらの電解質と反応するため、フッ酸等の生成を引き起こす。このフッ酸等は電池容量や充放電のサイクル特性を低下させ、また、電池内部の腐食を引き起こすという問題がある。

【0003】電解液中の酸性不純物、特にフッ酸等の遊離酸を除去する方法としては、酸化アルミニウム等の吸着剤を電池に内蔵させ、吸着除去する方法(特開平4-284372号、特開平5-315006号)、アンモニウム塩等の添加剤を電解液に溶解等して除去する方法(特開平第3-119667号)、水酸化リチウム、水素化リチウム等のアルカリ処理剤(特開平4-282563号)で中和して除去する方法、金属フッ化物(特開平8-321326号)を使用する方法がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、酸化アルミニウム等の固体粉末吸着剤を電池に内蔵させることによって電解液中の遊離酸を除去する方法は、電池の設計変更が必要となるためあまり好ましくない。モレキュラーシーブ等による吸着法は効果が小さい。また、電解液に添加剤を加える方法は、電池性能を低下させるおそれがある。

【0005】そこで本発明は、電池の設計変更を要すること無く、且つ電池に新たな成分を加えることなく、電解液から遊離酸を効率的に除去する方法及び該方法を用いて遊離酸の含有量が低い電解液を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)リチウ

ム系電解質を有機溶媒に溶解させることを含むリチウム電池用電解液の製造方法において、該電解液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程を含むことを特徴とするリチウム電池用電解液の製造方法に関する。

【0007】又、本発明は、(2)リチウム系電解質を有機溶媒に溶解してなるリチウム電池用電解液において、請求項1記載の製造方法によって得られるところの、遊離酸の濃度がフッ酸換算で10ppm以下であることを特徴とするリチウム電池用電解液に関する。

10 【0008】さらに本発明においては、(3)電解液を、陰イオン交換樹脂で充填されたカラムを通過させることが好ましい。

【0009】あるいは、(4)所定量の陰イオン交換樹脂を電解液に浸漬し、所定時間攪拌等による処理を行うことが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の電解液を用いるリチウム電池の構成については、特に制限は無く、公知のリチウム2次電池の構成を有することができる。負極活物質としては、例えばリチウム金属、黒鉛等の炭素材料、正極活物質としては、LiCoO₂等のリチウムイオン含有金属酸化物を用いることができる。

【0011】リチウム系電解質としては、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃など公知のものが使用される。なかでも電池の性能の点からLiPF₆が好ましい。

【0012】また、電解質を溶解させる有機溶媒としては、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の非水溶媒が、単独であるいは混合して用いられる。溶媒の誘電率及び粘度の点からジメチルカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比1:9~9:1、好ましくは4:6で混合したものが用いられる。

【0013】電解液は、所定の非水溶媒またはそれらの混合溶媒に、リチウム系電解質を約0.5~2.0モル/l、好ましくは0.8~1.2モル/lの濃度になるように、不活性ガス雰囲気下で溶解させて調製する。

【0014】本発明で使用する陰イオン交換樹脂としては、上記に掲げた有機溶媒に侵されない樹脂であれば、広く公知の陰イオン交換樹脂を使用することができる。好ましくは、有機高分子樹脂化合物系のイオン交換樹脂、より好ましくはスチレン・ジビニルベンゼン共重合体のゲル型又はマクロポーラス型が使用される。

【0015】陰イオン交換樹脂のイオン交換基は、塩基性の陰イオン交換基であり、好ましくはアミノ基もしくは置換アミノ基である。

【0016】陰イオン交換樹脂のサイズは特に限定されないが、直径約0.3mm以上、好ましくは0.4mm以上のものを用いる。また、全イオン交換容量としては、1.0meq/ml樹脂以上であることが好ましく、より好ましくは1.2meq/ml樹脂以上のものが用いられる。

【0017】イオン交換処理は、バッチ法、カラム法のいずれにより行ってもよい。バッチ法の場合には、陰イオン交換樹脂をイオン交換水で洗浄後、約80℃、減圧下にて乾燥する。上記洗浄・乾燥した樹脂を、処理すべき電解液に対して0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%添加し、5～120時間攪拌後、イオン交換樹脂を濾過して取り除く。

【0018】カラム法による場合は、上記洗浄・乾燥した樹脂を、予め処理すべき電解液の非水溶媒で膨潤した後、カラムに充填する。常法に従い逆洗・押し出し操作等を行った後、処理すべき電解液をSV（流量/イオン交換樹脂体積比）1～10hr⁻¹、好ましくは2～5hr⁻¹で通液する。

【0019】使用した樹脂の再生は、アルカリ洗浄により酸を除去することにより行う。再生された樹脂は、上記乾燥等の処理を行うことによって再度使用に供することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

【0021】遊離酸の定量方法

実施例及び比較例において、遊離酸含有量の定量は、試料20gを採り、指示薬0.1%プロモチモールブルー/エタノール溶液を数滴加え、0.01規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液を用いて中和滴定により行い、得られた酸当量をフッ酸濃度に換算した。

【0022】実施例1

ジメチルカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比4:6で混合した溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1

モル/lの濃度になるように溶解させて電解液を調製した。該電解液を電解液-Aとした。電解液-Aの水分含有量は20ppmであり、又遊離酸含有量（フッ酸換算）は24ppmであった。

【0023】陰イオン交換樹脂（スチレン系アミン型）は、イオン交換水で洗浄後、約80℃、減圧下にて乾燥した。

【0024】電解液-A500mlに、上記の陰イオン交換樹脂を5重量%添加し、窒素雰囲気下、室温で48時間攪拌した。陰イオン交換樹脂を濾別して取り除き、遊離酸の含有量を測定したところ、8ppmであった。

【0025】比較例1

電解液-Aに、活性アルミナ（窒素雰囲気下、500℃で焼成したもの）を5重量%添加し、窒素雰囲気下、室温で48時間攪拌した。得られた電解液の遊離酸含有量は22ppmであった。

【0026】比較例2

電解液-Aに、活性炭（窒素雰囲気下、500℃で焼成したもの）を5重量%添加し、窒素雰囲気下、室温で48時間攪拌した。得られた電解液の遊離酸含有量は12ppmであった。

【0027】比較例3

電解液-Aに、モレキュラーシーブ（窒素雰囲気下、500℃で焼成したもの）を5重量%添加し、窒素雰囲気下、室温で48時間攪拌した。得られた電解液の遊離酸含有量は16ppmであった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、電池の設計変更を要すること無く、また電池への新たな成分を添加すること無く、遊離酸を除去することができる。さらに、従来の吸着剤に比べ除去効率が高い。また、イオン交換樹脂は再生により何度でも使用することが可能であり、特にカラム法を使用すれば、溶媒を連続処理することができ、イオン交換樹脂を溶媒から除去する必要もない。

フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 裕之

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 堀井 政利

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 丹羽 正

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内